УДК 544.032

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПЛЕНОК МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Н.В. Борисова, Э.П. Суровой, И.В. Титов

ГОУ ВПО «Кемеровский государственный университет»
E-mail: epsur@kemsu.ru

Пленки меди толщиной более 4 нм проявляют, а менее 4 нм не проявляют характерные для меди полосы поглощения в диапазоне λ=300...1100 нм. Спектрофотометрическим, гравиметрическим и микроскопическим методами установлено, что в результате термической обработки в интервале температур 373...600 К в течение 1...120 мин в атмосферных условиях толщина, масса и спектр поглощения тонких пленок меди (3...100 нм) претерпевают значительные изменения. Показано, что в зависимости от первоначальной толщины пленок меди и температуры термической обработки кинетические кривые степени превращения, изменения толщины и массы образцов удовлетворительно описываются в рамках линейного, параболического или логарифмического законов. Установлено, что изменения спектров поглощения, толщины и массы пленок меди связаны с формированием на их поверхности оксида меди (I).

Благодаря комплексу положительных свойств металлы нашли широкое применение в различных областях науки, техники, промышленности. Они используются в качестве конструкционных материалов [1, 2]. Металлы применяются в интегральной электронике [3]. Тонкие металлические слои, «просветленные» оксидами металлов, применяются для изготовления теплоотражающих покрытий [4]. Создание контактов их со светочувствительными материалами приводит к изменению фоточувствительности последних [5–8]. Однако металлическое состояние для большинства металлов в атмосферных условиях термодинамически неустойчиво [1, 2]. При контактировании с окружающей средой металлы подвергаются атмосферной коррозии [1, 2].

Среди важнейших металлов для современной промышленности особое место занимает медь. Медь относится к группе полублагородных металлов, которые имеют положительное значение свободной энергии при протекании реакции ионизации только в отсутствии кислорода [1, 2]. Расширение областей применения меди выдвигает новые научно-технические задачи, поднимает требования к свойствам медных изделий [9]. Изучение природы и закономерностей процессов, протекающих при тепловом воздействии в меди и на ее поверхности, представляется необходимым как для решения группы научных задач, в частности, выяснения степени общности процессов, протекающих на границе между металлом, оксидом и окружающей атмосферой, так и в связи с необходимостью разработки принципиально новых материалов для полупроводниковой микроэлектроники.

В настоящей работе представлены результаты цикла исследований, направленного на выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в тонких слоях меди в зависимости от толщины материала, температуры и времени теплового воздействия.

Объекты и методы исследования

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2\cdot10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких (3...100 нм) слоев меди на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. В качестве испарителя использовали лодочки, изготовленные из молибдена толщиной $d=3\cdot10^{-4}$ м. Оптимальное расстояние от лодочки-испарителя до подложки составляет 8...9 см.

Подложками служили стекла от фотопластинок толщиной $1\cdot10^{-3}$ м и площадью $2\cdot10^{-4}...4\cdot10^{-4}$ м^2, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе бихромата калия в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили [10,11]. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300...1100 нм.

Толщину медных пленок определяли спектрофотометрическим, микроскопическим и гравиметрическим методами [1]. Гравиметрический метод основан на определении приращения массы Δm подложки после нанесения на нее пленки. Среднюю толщину пленки после взвешивания на весах ВЛР-200 с точностью до $5\cdot10^{-5}$ г рассчитывали по формуле:

$$d_п=\Delta m/F_п\cdot\rho_м,$$

где, Δm – приращение массы подложки после нанесения на нее пленки, $F_п$ – площадь пленки на подложке, $\rho_м$ – удельная масса нанесенного вещества [11].

Образцы подвергали термической обработке в сушильных шкафах Memmert «BE 300» и «SPT-200», в муфельной печи «Тулячка-3П» в интервале температур 373...600 К. При этом образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в течение 1...120 мин в атмосферных условиях. Регистрацию эффектов после термической обработки исследуемых образцов осуществляли гравиметрическим, микроскопическим и спектрофотометрическим в диапазоне длин волн 300...1100 нм (используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методами.

Результаты и обсуждение

В результате исследований оптических свойств тонких слоев меди нанесенных на стеклянные подложки до, в процессе и после термической обра-

ботки в атмосферных условиях, прежде всего, было установлено, что спектры поглощения пленок меди до термообработки существенно зависят от их толщины. На рис. 1 представлены спектры поглощения пленок меди разной толщины в диапазоне d=3...100 нм. Видно, что в исследуемом диапазоне длин волн на спектральных кривых поглощения образцов толщиной более 4 нм можно выделить характерные для меди полосы поглощения (в частности – минимум оптической плотности при λ=570 нм) [12]. По мере уменьшения толщины медных пленок на спектрах поглощения постепенно перестают проявляться характерные для меди полосы поглощения. Для пленок меди толщиной $d<4\cdot10^{-9}$ м наблюдается бесструктурное поглощение в диапазоне λ=300...1100 нм.

В результате термической обработки пленок меди в интервале температур (T=373...600 K) в атмосферных условиях спектры поглощения, толщина и вес образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения, толщина и вес после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины медных пленок, температуры и времени термообработки.

На рис. 2 в качестве примера приведены спектры поглощения пленок меди толщиной d=16 нм до и после термической обработки при 373 K. Видно, что термическая обработка приводит к существенным изменениям вида спектральных кривых поглощения образцов.

Отметим, что наблюдаемые изменения не аддитивны в рассматриваемом спектральном диапазоне длин волн. Наряду с уменьшением в интервале λ=420...1100 нм и увеличением в интервале λ=300...420 нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения, который находится при λ=560...570 нм, оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет E=2,17...2,21 эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида меди (I) (E=2,18 эВ) [13, 14]. Поэтому, было сделано предположение, что при термической обработке пленок меди основным продуктом взаимодействия их с ингредиентами окружающей среды является оксид меди (I).

Спектры поглощения пленок меди, измеренные при различных временах термической обработки, пересекаются в одной (изобестической) точке при λ=420 нм, в которой оптическая плотность не зависит от времени термообработки, а интенсивность поглощения слоями меди и оксида меди (I) одинакова. Слева и справа от изобестической точки поглощение (A) зависит от времени термической обработки, а при определенном времени термической обработки будет складываться из поглощения, связанного с наличием слоя меди (A_{Cu}) и оксида меди (I) (A_{Cu_2O}):

$$A=A_{Cu}+A_{Cu_2O}.$$

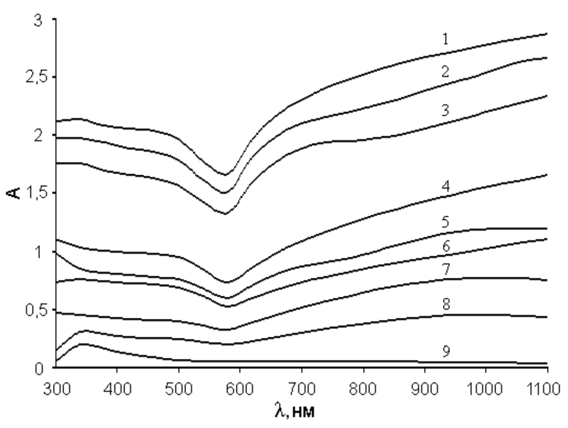


Рис. 1. *Спектры поглощения пленок меди толщиной: 1) 112, 2) 100, 3) 88, 4) 62, 5) 47, 6) 40, 7) 31, 8) 18, 9) 3 нм*

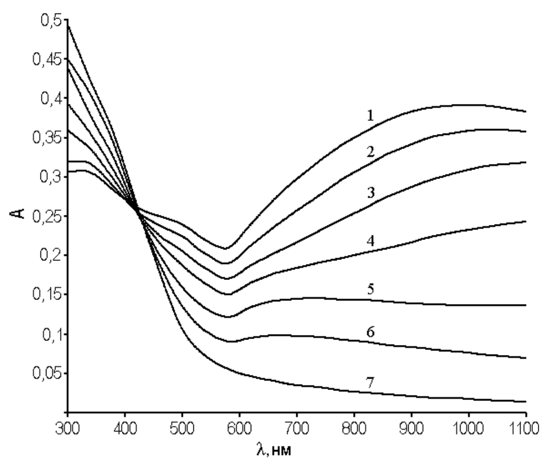


Рис. 2. *Спектры поглощения пленки меди толщиной 16 нм до и после предварительной термической обработки при 373 K: 1) без термообработки, 2) 2, 3) 5, 4) 10, 5) 20, 6) 30, 7) 60 мин*

Если обозначить через α степень термического превращения пленок меди в оксид меди (I), то при длине волны (например, λ=900 нм – рис. 2), соответствующей спектральной области, в пределах которой медь поглощает, а оксид меди (I) практически не поглощает свет [12], текущие оптические плотности пленок меди (A_{Cu}) и оксида меди (I) (A_{Cu_2O}) можно представить в следующем виде:

$$A_{Cu}=A_{Cu}^{1}(1-\alpha),$$

$$A_{Cu_2O}=A_{Cu_2O}^{1}\alpha,$$

где A_{Cu}^{1}, $A_{Cu_2O}^{1}$ – предельная оптическая плотность слоя меди и оксида меди (I) при λ=900 нм.

В итоге получаем следующее выражение для степени термического превращения пленки меди в оксид меди (I):

$$A=A_{Cu}^{1}(1-\alpha)+A_{Cu_2O}^{1}\alpha,$$

$$\alpha=(A_{Cu}^{1}-A)/(A_{Cu}^{1}-A_{Cu_2O}^{1}).$$

Закономерности изменения спектров поглощения пленок меди по мере увеличения температуры термической обработки сохраняются (в коротковолновой области спектра – слева от изобестической точки наблюдается увеличение оптической плотности, в длинноволновой области спектра –

справа от изобестической точки наблюдается уменьшение оптической плотности образцов). С увеличением температуры, при которой осуществлялась термическая обработка пленок меди одинаковой исходной толщины имеет место увеличение эффектов изменения оптической плотности. По мере увеличения толщины слоя меди (вплоть до 100 нм) при постоянной температуре (в интервале 373...600 K) термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Термическая обработка пленок меди толщиной d<16 нм в течение τ<1 мин приводит к резкому увеличению в коротковолновой (слева от изобестической точки) и к уменьшению в длинноволновой областях спектра (справа от изобестической точки) оптической плотности. При дальнейшем увеличении времени термической обработки образцов заметных изменений оптической плотности в разных спектральных областях не обнаружено.

Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок меди с активными ингредиентами окружающей среды (используя результаты измерений спектров поглощения пленок меди разной толщины до и после термической обработки образцов при разных температурах) были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения $\alpha=f(\tau)$ при различных длинах волн.

В результате обработки спектров поглощения было установлено, что степень термического превращения пленок меди зависит от первоначальной толщины, температуры и времени термической обработки. Для пленок меди толщиной (d_n<16 нм) в изученном интервале температур степень превращения достигает единицы за τ=1...5 мин. Кинетические зависимости степени превращения в результате термической обработки плёнок меди толщиной d_n<4 нм (при 373 и 423 K), d_n<50 нм (473 K), d_n<60 нм (523 K), d_n<140 нм (300 K) вплоть до обеспечения полного окисления пленок меди до оксида меди (I) практически линейны. При увеличении температуры термообработки угол наклона прямой в координатах $\alpha=f(\tau)$ возрастает. По мере увеличения толщины пленок меди, температуры и времени термической обработки кинетические кривые степени превращения удовлетворительно описываются в рамках параболического или логарифмического законов. На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые степени превращения пленок меди при 473 K в зависимости от первоначальной толщины образцов.

Видно, что по мере увеличения толщины пленок меди наблюдается увеличение времени достижения степени превращения равной единицы. На рис. 4 представлены кинетические зависимости изменения массы пленок меди за счет образования оксида меди (I) в процессе термической обработки при 423 K. Видно, что в процессе термической обработки наблюдается увеличение массы образца. Причем, интенсивность процесса окисления при постоянной температуре термической обработки тем больше, чем меньше первоначальная толщина пленок меди. По мере уменьшения первоначальной толщины пленок меди всё более ярко проявляется точка перегиба. При более высоких температурах процесс окисления протекает в наибольшей степени, что особенно заметно на начальных участках. С увеличением температуры термической обработки увеличивается массовая доля образовавшегося оксида меди (I).

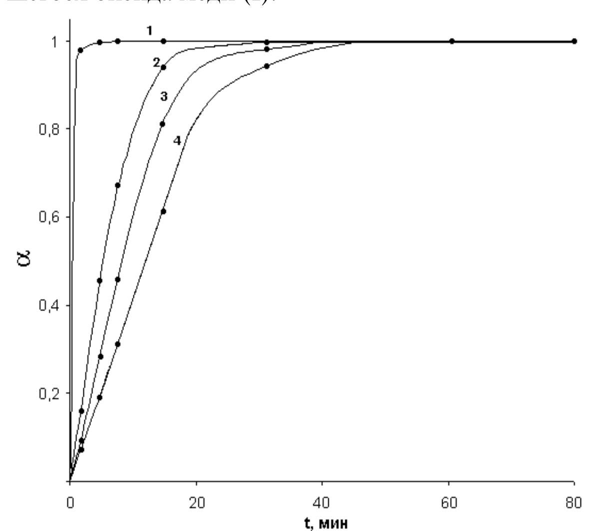


Рис. 3. *Зависимость степени превращения от толщины пленок меди при 473 K: 1) 4, 2) 37, 3) 41, 4) 47 нм*

При сопоставлении масс оксида меди (I), определенных по кинетическим кривым при разных температурах термической обработки в условиях полного окислении пленок меди разной толщины и рассчитанных по уравнению реакции окисления

$$2Cu+0,5O_2=Cu_2O,$$

установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе термической обработки пленок меди образуется слой оксида меди (I).

В процессе термической обработки наблюдается и увеличение толщины пленок меди. На рис. 5 представлены кинетические кривые изменения толщины, образующегося на поверхности пленок меди различной начальной толщины, оксида меди (I) при 373 K. Видно, что толщина оксида меди (I) в процессе термической обработки пленок меди увеличивается. При термической обработке пленок меди различной толщины при более высоких температурах установлено, что значительный и достаточно резкий прирост толщины оксида меди (I) наблюдается уже при небольших временах термообработки. Причем скорость прироста оксида меди (I) тем больше, чем меньше толщина пленки меди.

Известно [1, 2], что одним из основных условий, характеризующих способность, образованного первичного слоя продуктов взаимодействия ин-

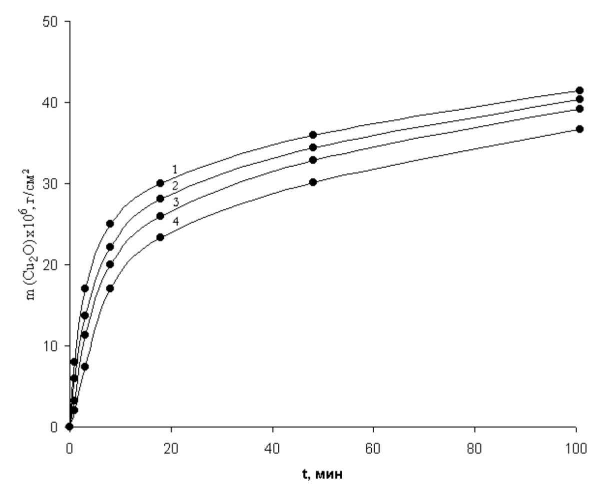


Рис. 4. *Зависимость массы оксида меди (I) от времени термической обработки (423 K): 1) 43, 2) 63, 3) 64, 4) 100 нм*

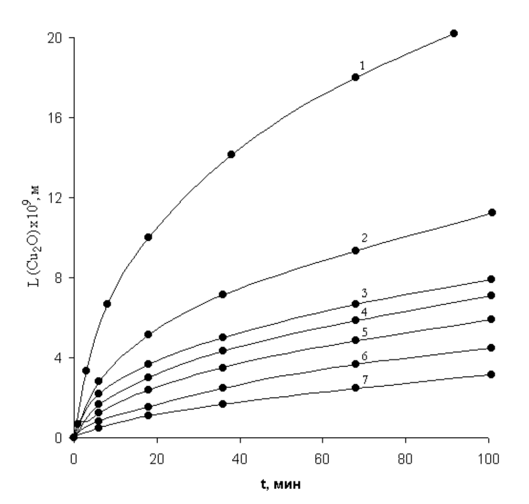


Рис. 5. *Зависимость толщины оксида меди (I) от времени термической обработки (373 K): 1) 16, 2) 31, 3) 40, 4) 44, 5) 50, 6) 62, 7) 88 нм*

гредиентов окружающей среды с металлом тормозить дальнейшее окисление металла, является сплошность получаемой окисной пленки. Образующаяся окисная пленка будет препятствовать проникновению агентов участвующих в процессе окисления и таким образом тормозить дальнейший ее рост. Согласно критерию Пиллинга и Бедвортса, который для меди составляет 1,64 [1], следовало ожидать образования сплошной оксидной пленки значительно тормозящей дальнейшее протекание процесса окисления и, как следствие, в идеальном случае – параболического закона процесса окисления пленок меди лимитируемого диффузией ионов меди через слой окисла к его поверхности [1, 2]:

$$L_2=K\tau+A,$$

где L – толщина пленки, τ – время окисления, K – константа скорости окисления, A – постоянная интегрирования.

В результате исследований установлено, что скорость роста окисной пленки на поверхности плёнок меди толщиной d_n<4 нм (термическая обработка при 373 и 423 K), d_n<50 нм (температура термической обработки 473 K), толщиной $d_n<6\cdot10^{-8}$ м (523 K) и толщиной d_n<140 нм (температура термообработки 300 K) (вплоть до обеспечения полного окисления пленок меди) остается практически постоянной – как это имеет место для щелочных и щелочноземельных металлов, для которых критерий Пиллинга и Бедвортса менее единицы [1]:

$$DL/d\tau=K,$$

или после интегрирования

$$L=K\tau+A.$$

Таким образом, толщина оксидной пленки образующейся на поверхности пленок меди (установленных размеров и подвергаемых термической обработке при соответствующих температурах) будет пропорциональна времени окисления. Отсюда следует, что критерий $V_{Ок}/V_{Me}>1$ (где $V_{Ок}$ – объем окисла, V_{Me} – объем металла) [1] не выполняется, оксидная пленка, по-видимому, имеет рыхлую структуру со слабыми защитными свойствами и лимитирующей стадией процесса окисления, вероятно, является непосредственно сама химическая реакция взаимодействия меди с кислородом окружающей среды.

По мере увеличения толщины плёнок меди в результате термической обработки при разных температурах кинетические кривые их окисления удовлетворительно описываются в рамках параболического или логарифмического законов. Таким образом, для пленок меди толщиной d_n>50 нм в результате химической коррозии будут формироваться сплошные оксидные пленки, и процесс коррозии будет тормозиться диффузией ионов меди через оксидную пленку (лимитирующей стадией процесса коррозии является диффузия ионов меди к границе поверхности оксидного слоя с окружающей средой), дальнейший рост которой будет замедляться при увеличении толщины оксидной пленки [1, 2].

Работа поддержана грантом Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ – 20.2003.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
2. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии. – М.: Металлургия, 1964. – 288 с.
3. Стриха В.И., Бузанева Е.В. Физические основы надежности контактов металл-полупроводник в интегральной электронике. – М.: Радио и связь, 1987. – 254 с.
4. Спиридонов А.В. Современное состояние и перспективы совершенствования светопрозрачных ограждений // Строительные материалы. – 1998. – № 7. – С. 4–6.
5. Индутный И.З., Костышин М.Т., Касярум О.П., Минько В.И., Михайловская Е.В., Романенко П.Ф. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл – полупроводник. – Киев: Наукова думка, 1992. – 240 с.
6. Суровой Э.П., Сирик С.М., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем AgN_3(A) – металл // Химическая физика. – 2000. – Т. 19. – № 8. – С. 22–25.
7. Суровой Э.П., Шурыгина Л.И., Бугерко Л.Н. Фотолиз гетеросистем азид таллия – металл // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 12. – С. 15–22.
8. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Расматова С.В. Фотолиз гетеросистем «азид свинца – кадмий» // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 95–99.
9. Бескислородная медь / Под ред. А.А. Преснякова. – Алма-Ата: Наука, 1985. – 136 с.
10. Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. – М.: Советское радио, 1977. – Т. 1. – 664 с.
11. Минайчев В.Е. Нанесение пленок в вакууме. – М.: Высшая школа, 1989. – 110 с.
12. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
13. Вертопрахов В.Н., Сальман Е.Г. Термостимулированные токи в неорганических веществах. – Новосибирск: Наука, 1979. – 336 с.
14. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: Иностр. лит-ра, 1962. – 559 с.

УДК 541.18:546.57